



PATENT
2185-0710P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Airi YAMADA et al. Conf.:
Appl. No.: 10/682,038 Group: UNASSIGNED
Filed: October 10, 2003 Examiner: UNASSIGNED
For: A CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE RESIST
COMPOSITION

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

December 18, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-301517	October 16, 2002

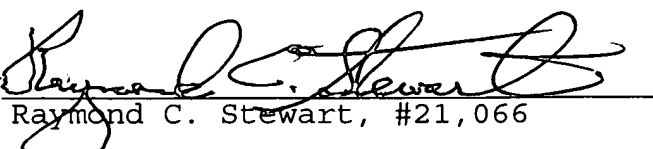
A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By


Raymond C. Stewart, #21,066

RCS/jmb
2185-0710P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

Docket No: 2185-0710P
Appl. No: 10/682,038
Filed: October 10, 2003
Inventor: Airi YAMADA et al.
BIRCH, STEWART, KOLASCH &
BIRCH, LLP

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

703)205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年10月16日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-301517

[ST.10/C]:

[JP2002-301517]

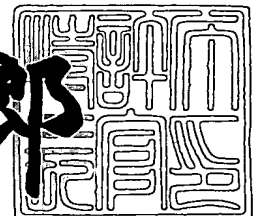
出 願 人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 7月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052312

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154907

【提出日】 平成14年10月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/004
C23F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 山田 愛理

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 上谷 保則

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 釜淵 明

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

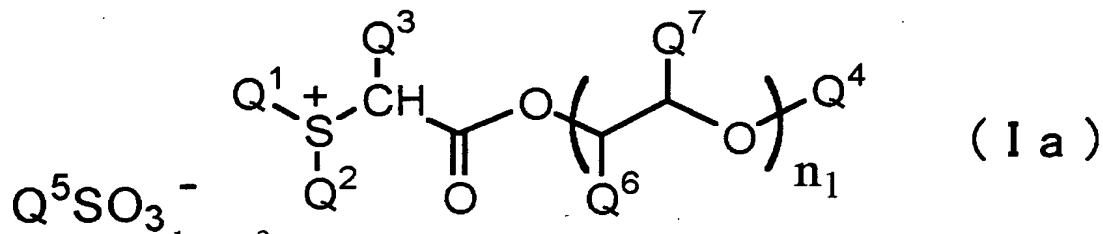
【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物及びスルホニウム塩

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

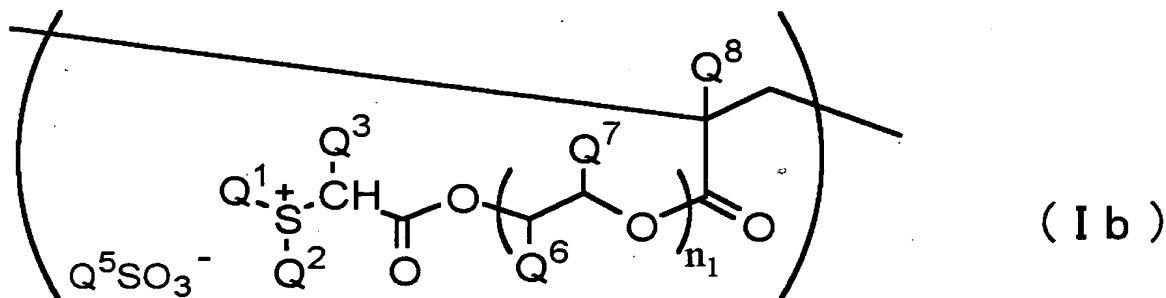
式 (I a) で示されるスルホニウム塩。



(式中、 Q^1 、 Q^2 は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 Q^1 、 Q^2 は、互いに結合して環を形成してもよい。 Q^3 、 Q^6 、 Q^7 は水素原子またはメチル基を表す。 Q^4 は、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合及び不飽和結合からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基もしくは結合を有する炭化水素鎖又は前記の少なくとも1種の官能基もしくは結合を有する炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。 n_1 は、0又は1以上の整数を表す。 n_1 が0の場合は、単結合を示す。 n_1 が1以上の場合、 Q^4 は、炭素数3～10のシクロアルキル基でもよく、 n が2以上の場合、 Q^4 は、炭素数1～10のアルキル基でもよい。 Q^5SO_3^- は、有機スルホネートイオンを表す。 Q^5 は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の置換基を含んでもよい芳香族基又はカンファー基を表す。)

【請求項 2】

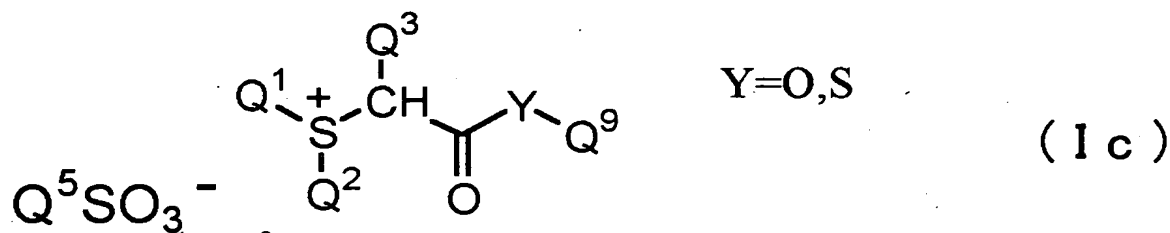
式 (I b) で示される構造単位を有する重合体化合物。



(式中、 Q^1 、 Q^2 は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 Q^1 、 Q^2 は、互いに結合して環を形成してもよい。 Q^3 、 Q^6 、 Q^7 、 Q^8 は水素原子またはメチル基を表す。 n_1 は、0又は1以上の整数を表す。 $Q^5SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表し、 Q^5 は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の置換基を含んでもよい芳香族基又はカンファー基を表す。)

【請求項3】

(A) 請求項1に記載のスルホニウム塩、請求項2記載の重合体化合物及び下式(Ic)で示されるスルホニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の酸発生剤と、(B) 酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂とを含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

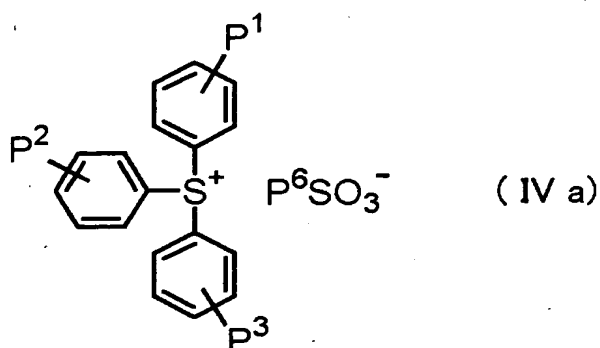


(式中、 Q^1 、 Q^2 は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 Q^1 、 Q^2 は、互いに結合して環を形成してもよい。 Q^3 は、水素原子またはメチル基を表す。 Q^9 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合及び不飽和結合からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基もしくは結合を有する炭化水素鎖を表す。 $Q^5SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表し、 Q^5 は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の置換基を含んでもよい芳香族基又はカンファー基を表す。 Y は、酸素原子または硫黄原子を表す。)

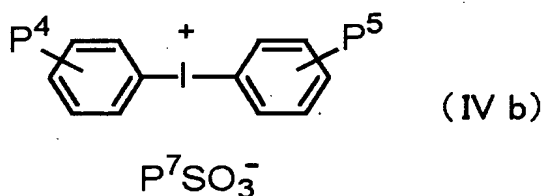
【請求項4】

(A) 請求項1に記載のスルホニウム塩、請求項2記載の重合体化合物及び請求項3記載の式(Ic)で示されるスルホニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の酸発生剤と、(A') 下式(IVa)で示されるトリフェニルスル-

ホニウム塩及び下式 (IV b) で示されるジフェニルヨードニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の酸発生剤と、(B) 酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂とを含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



(式中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、 $P^6SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。)



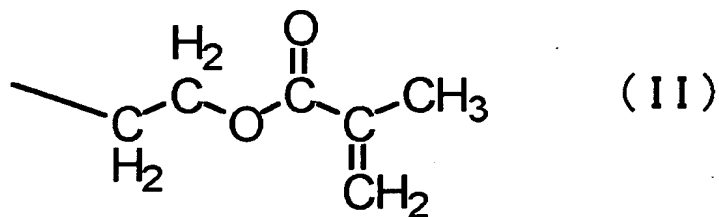
(式中、 P^4 、 P^5 は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、 $P^7SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。) から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩とを含む酸発生剤、

【請求項5】

式 (I a) における Q^4 及び式 (I c) における Q^9 が少なくとも1つの不飽和結合を有する請求項3又は4に記載の組成物。

【請求項6】

式 (I c) における Q^9 が下式 (I I) で示される基である請求項3又は4に記載の組成物。



【請求項 7】

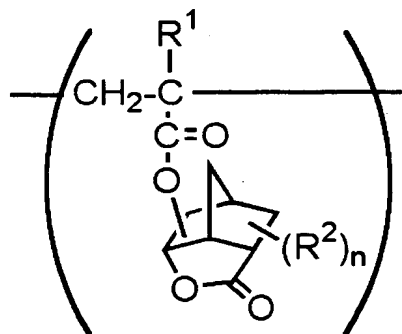
樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位の含有率が、10～80モル%である請求項3～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

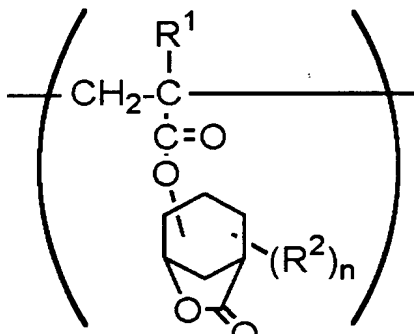
樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位が、（メタ）アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチル及び／又は（メタ）アクリル酸 1-（1-アダマンチル）-1-アルキルアルキルの重合単位である請求項 3～7 のいずれかに記載の組成物

【請求項9】

樹脂がさらに、p-ヒドロキシスチレンの重合単位、m-ヒドロキシスチレンの重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、及び下式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクトンの重合単位からなる群から選ばれた少なくとも1種の重合単位を含有する請求項3~8のいずれかに記載の組成物。



(III a)



(III b)

(式中、 R^1 、 R^2 は、互いに独立に水素原子、メチル又はトリフルオロメチルを表す。 n は、1～3の数を表す。)

【請求項 1 0】

樹脂がさらに 2-ノルボルネンの重合単位と脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位とを有する請求項 9 記載の組成物。

【請求項 1 1】

さらに、アミン類をクエンチャーとして含有する請求項 3～10 のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体の微細加工には、通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長 436nm の g 線、波長 365nm の i 線、波長 248nm の KrF エキシマレーザー、波長 193nm の ArF エキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長 157nm の F₂ エキシマレーザーが有望視され、その後は波長 13nm 以下の軟 X 線 (EUV) が光源として提案されている。

【0003】

エキシマレーザー等の、g 線、i 線より短い波長の光源は照度が低いため、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられる。

【0004】

しかしながら、従来公知の化学増幅型レジスト組成物では、定在波の発生等に

よりラインエッジラフネスすなわちパターン側壁の平滑性が低下する結果、線幅の均一性が悪くなるという問題点や基板との密着性によりパターン倒れが発生する問題が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善されたラインエッジラフネスと微細パターンまで倒れないポジ型レジスト組成物を提供することにある。

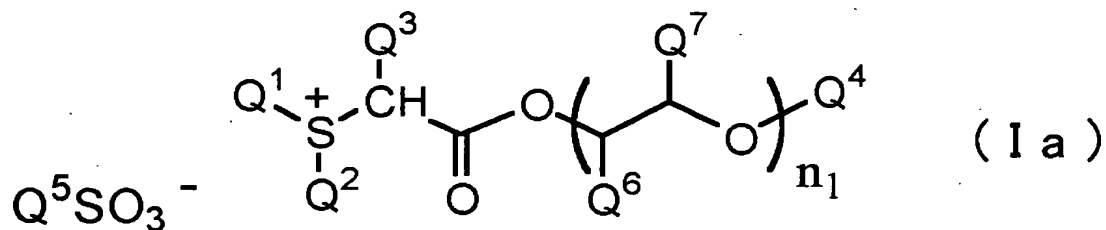
【0006】

本発明者らは、既に、酸発生剤として、トリフェニルスルホニウム塩及びジフェニルヨードニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩に、シクロヘキシルメチル（2-オキソスルホニウム）パーフルオロアルキルスルホネート等の2-オキソスルホニウムのパーフルオロアルキルスルホネート塩を併用することにより、解像度が改良され、また塩基性基板や低反射率基板におけるプロファイルも改良されることを見出し、提案している（特願2000-060057号）。本願発明は、さらに微細パターンにおけるパターン倒れを減少させるものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、〔1〕式（I a）で示されるスルホニウム塩に係るものである。

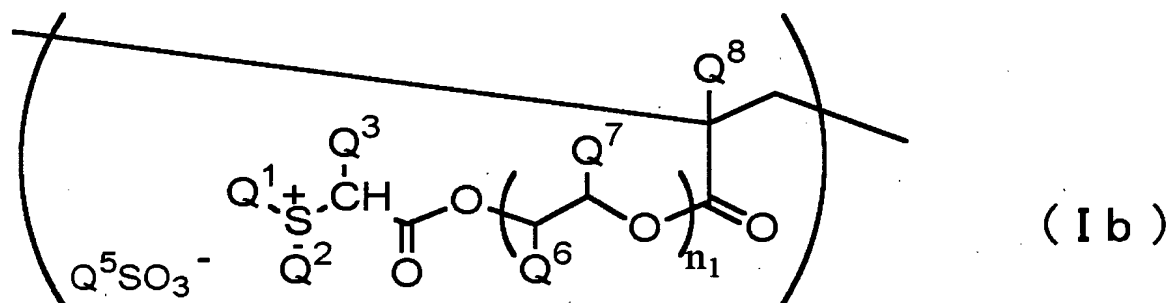


（式中、Q¹、Q²は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、Q¹、Q²は、互いに結合して環を形成してもよい。Q³、Q⁶、Q⁷は水素原子またはメチル基を表す。Q⁴は、カルボニ

ル基、エステル結合、エーテル結合及び不飽和結合からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基もしくは結合を有する炭化水素鎖又は前記の少なくとも1種の官能基もしくは結合を有する炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。 n_1 は、0又は1以上の整数を表す。 n_1 が0の場合は、単結合を示す。 n_1 が1以上の場合、 Q^4 は、炭素数3～10のシクロアルキル基でもよく、 n が2以上の場合、 Q^4 は、炭素数1～10のアルキル基でもよい。 $Q^5SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。 Q^5 は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の置換基を含んでもよい芳香族基又はカンファー基を表す。)

【0008】

また、本発明は、〔2〕式(Ib)で示される構造単位を有する重合体化合物に係るものである。

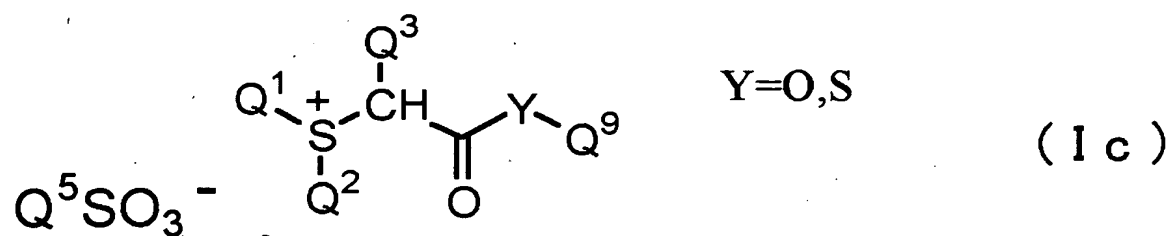


(式中、 Q^1 、 Q^2 は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 Q^1 、 Q^2 は、互いに結合して環を形成してもよい。 Q^3 、 Q^6 、 Q^7 、 Q^8 は水素原子またはメチル基を表す。 n_1 は、0又は1以上の整数を表す。 n_1 が0の場合は、単結合を示す。 $Q^5SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表し、 Q^5 は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の置換基を含んでもよい芳香族基又はカンファー基を表す。)

【0009】

また、本発明は、〔3〕(A)請求項1に記載のスルホニウム塩、請求項2記載の重合体化合物及び下式(Ic)で示されるスルホニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の酸発生剤と、(B)酸に不安定な基を持つ重合単位を有

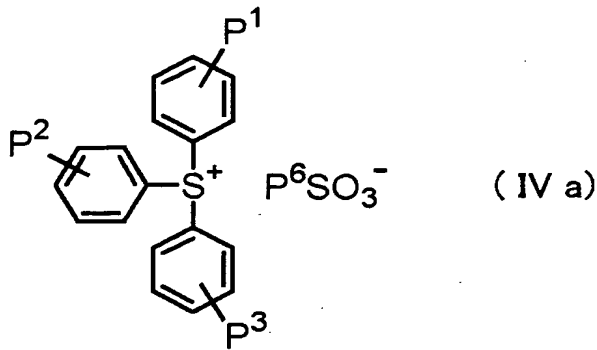
し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。



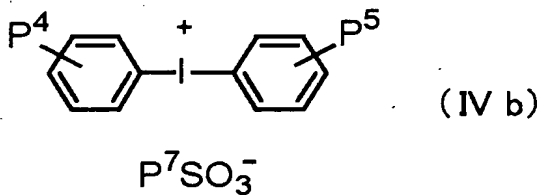
(式中、 Q^1 、 Q^2 は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 Q^1 、 Q^2 は、互いに結合して環を形成してもよい。 Q^3 は、水素原子またはメチル基を表す。 Q^9 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合及び不飽和結合からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基もしくは結合を有する炭化水素鎖を表す。 Q^5SO_3^- は、有機スルホナートイオンを表し、 Q^5 は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の置換基を含んでもよい芳香族基又はカンファー基を表す。 Y は、酸素原子または硫黄原子を表す。)

【0010】

また、本発明は、〔4〕(A)請求項1に記載のスルホニウム塩、請求項2記載の重合体化合物及び請求項3記載の式(I c)で示されるスルホニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の酸発生剤と、(A')下式(IV a)で示されるトリフェニルスルホニウム塩及び下式(IV b)で示されるジフェニルヨードニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の酸発生剤と、(B)酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。



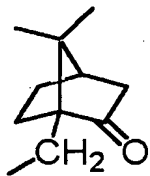
(式中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、 $P^6SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。)



(式中、 P^4 、 P^5 は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、 $P^7SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。) から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩とを含む酸発生剤、

【0011】

ここで、カンファー基とは、下記の基をいう。



【0012】

【発明の実施の形態】

化学増幅型のレジスト組成物に用いられる酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。本発明における組成物では、酸発生剤として、(A) 前記式 (I a) で示されるスルホニウム塩、(I b) で示される重合体化合物及び (I c) で示されるスルホニウム塩からなる群

キシアルコキシカルボニル基、アルケニル基、アルケニルカルボニルオキシ基、などが挙げられる。

【0014】

また、式 (I a)、(I b) 及び (I c) において、 $Q^5SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。ここで、 Q^5 は、炭素数 1～12 程度の有機基であればよく、例えば炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 6～12 の芳香族基、カンファー基であることができる。

パーフルオロアルキル基に該当する具体例としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、炭素数 1～8 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられ、芳香族基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メジチル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0015】

式 (I a)、(I c) で示されるスルホニウム塩は、公知の方法に準じて製造することが可能である。例えば、J. V. Crivello et al., J. Polymer Science, , Polymer Chemistry Edition, Vol.17, 2877-2892 (1979) や D. N. Kevill et al., J. Am. Chem. Soc., Vol.108, 1579-1585 (1986) に記載の方法を応用して製造することができる。

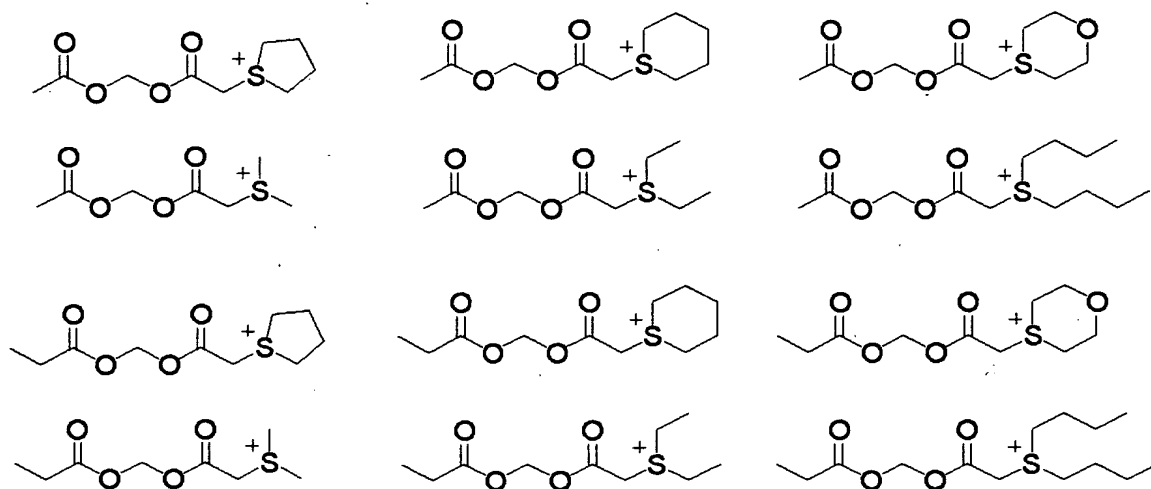
【0016】

式 (I b) で示される構造単位を有する重合体化合物は、不飽和結合をもつ上記製造法で製造されたスルホニウム塩を通常のラジカル重合法で重合させることで製造できる。

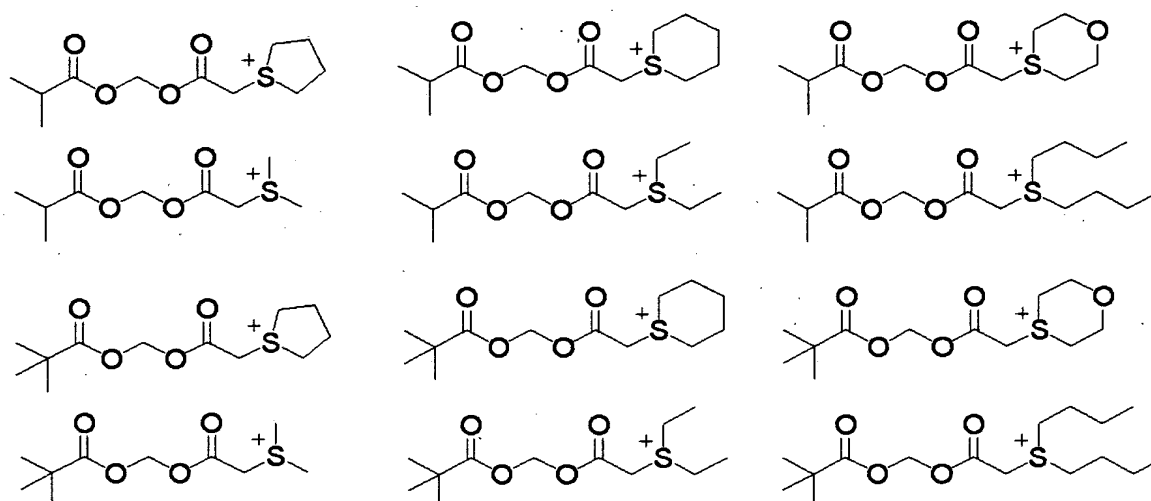
【0017】

式 (I a) で示されるスルホニウム塩のカチオン側の具体的な例としては、次のような化合物を挙げるることができる。

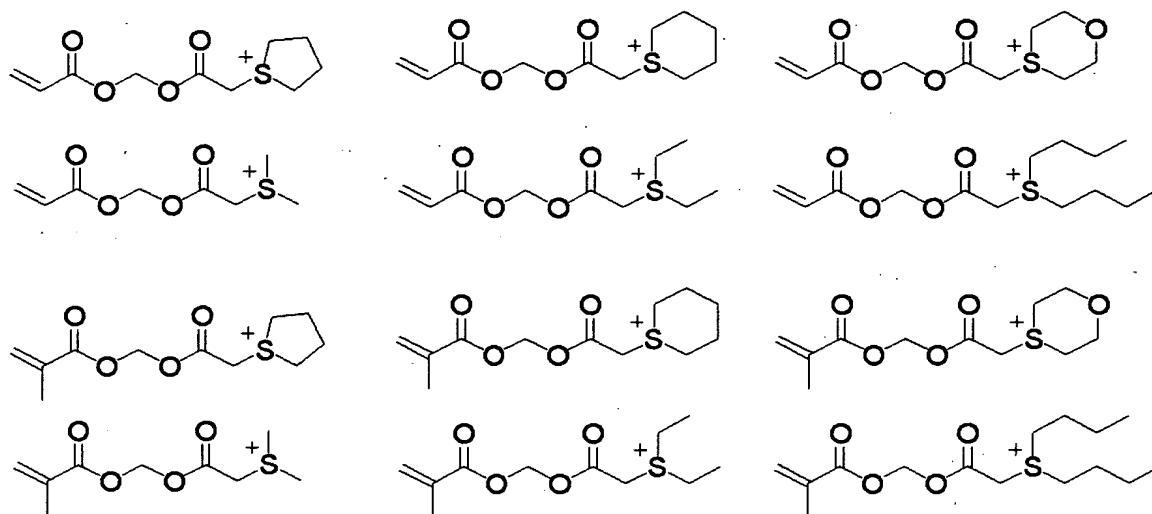
【0018】



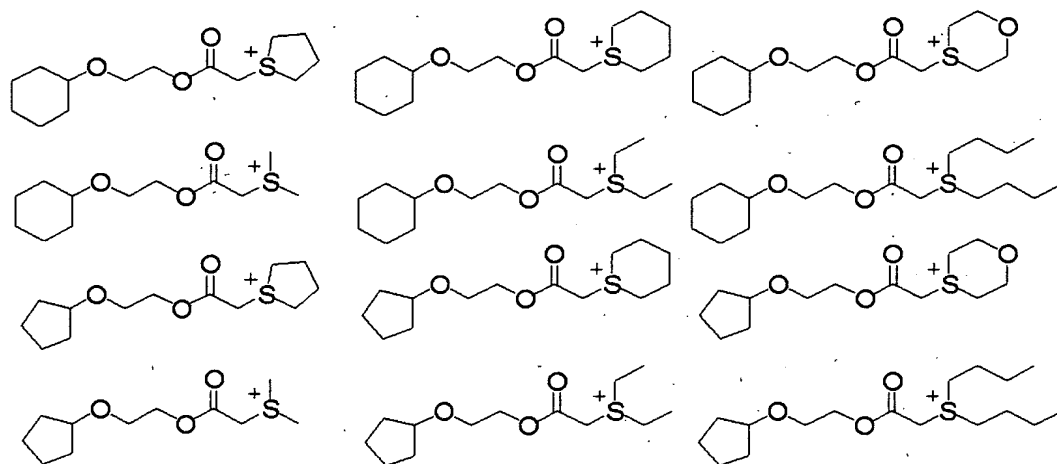
【0019】



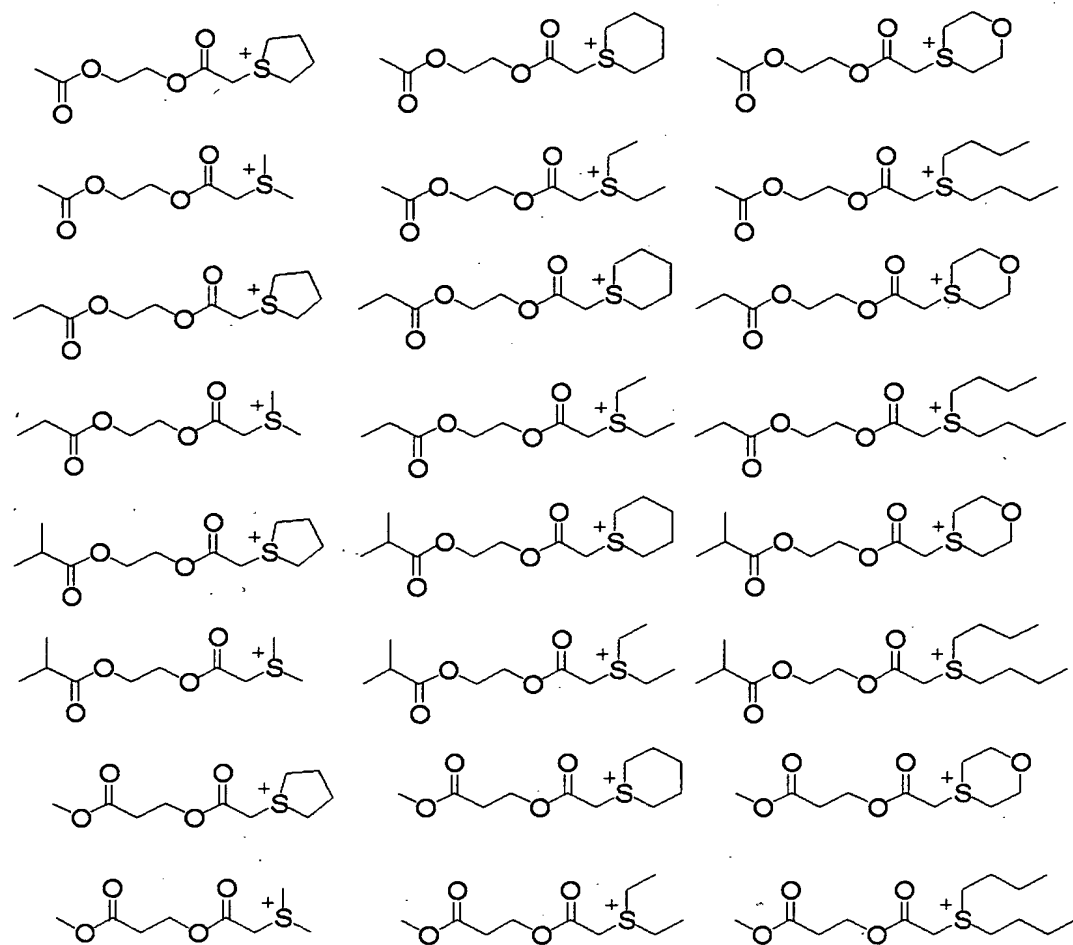
【0020】



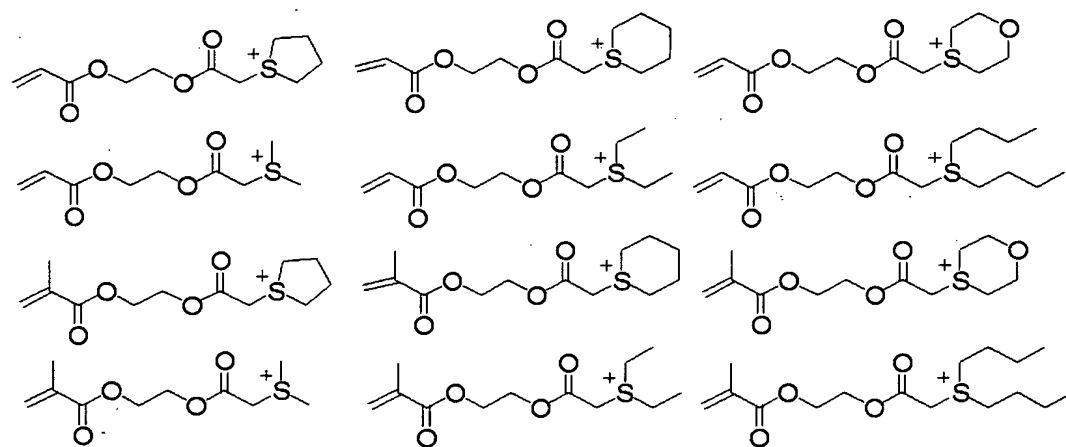
【0021】

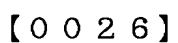
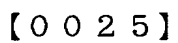


【0022】

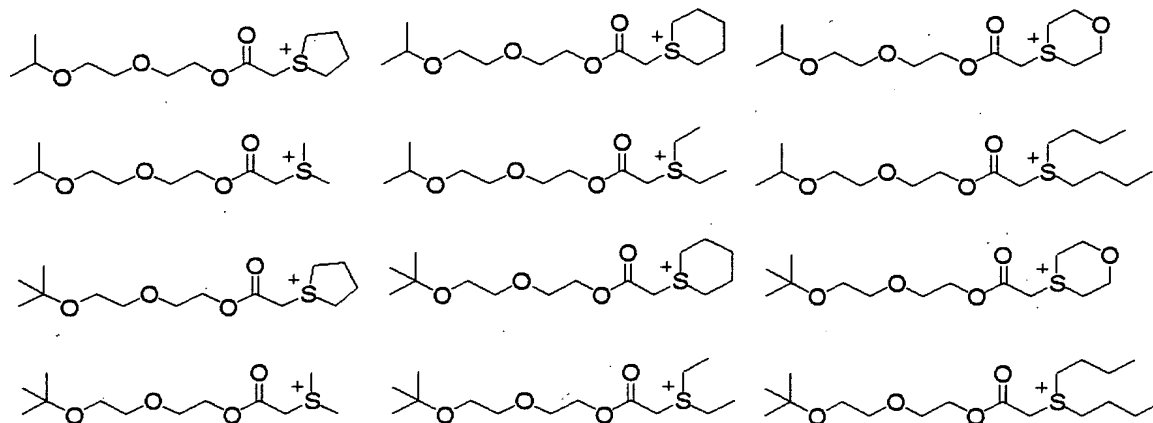


【0023】

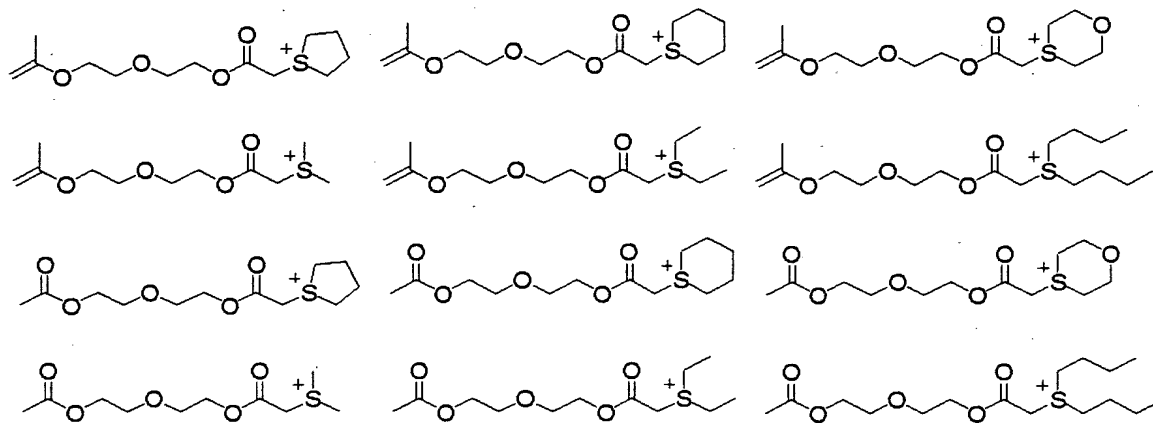




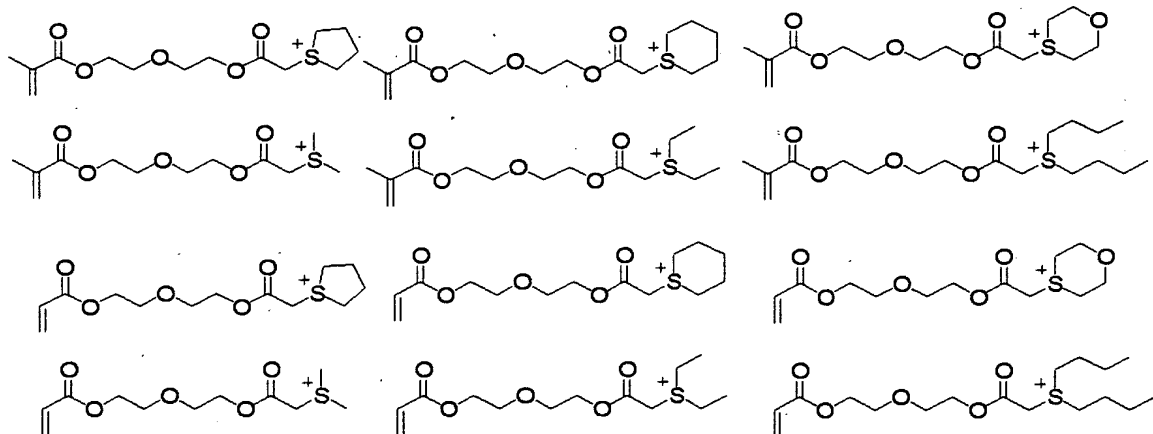
【0027】



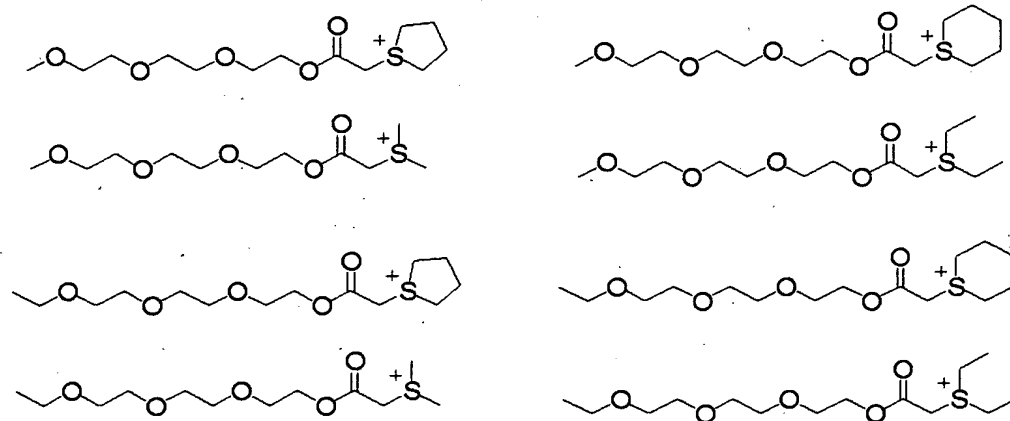
【0028】



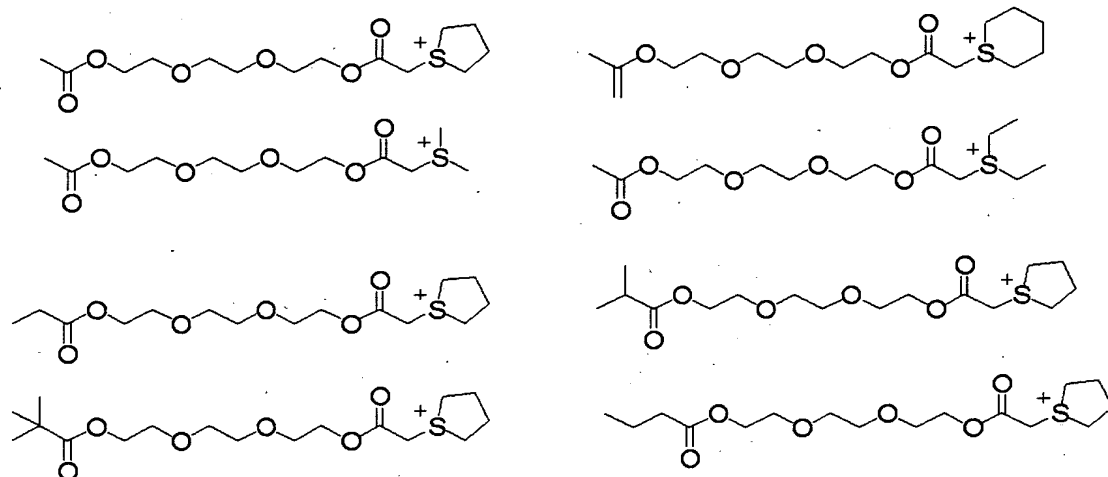
【0029】



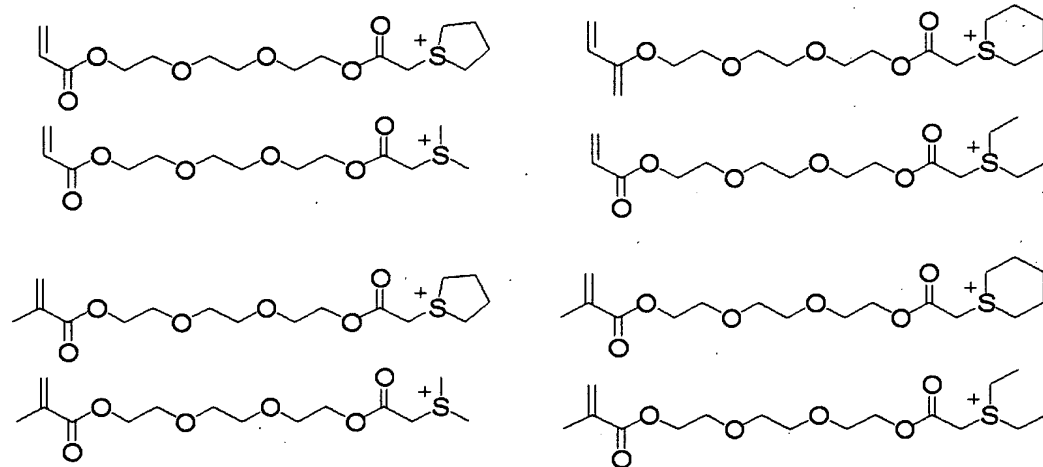
【0030】



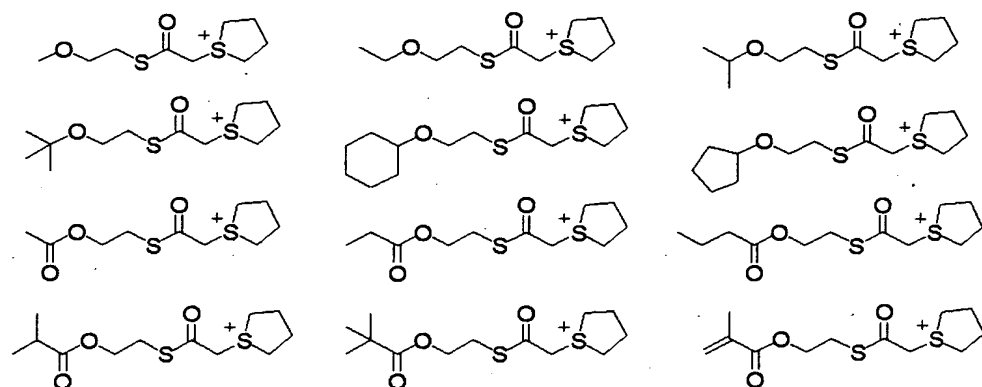
【0031】



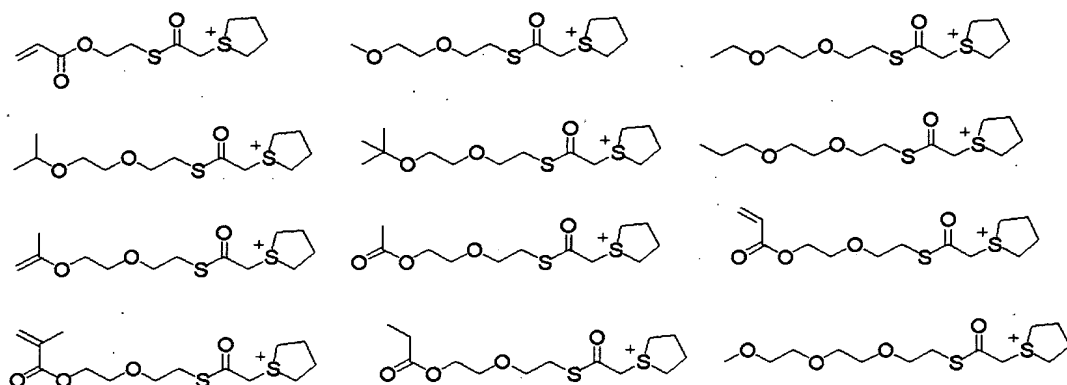
【0032】



【0 0 3 3】



【 0 0 3 4 】



【0 0.3 5】

上記カチオン部に組み合わされるアニオン部には以下のものが挙げられる。

メタンスルホナート、エタンスルホナート、ブタンスルホナート、トリフルオ
ロメタンスルホナート、パーフルオロブタンスルホナート、パーフルオロオクタ
ンスルホナート、p-トルエンスルホナート、カンファースルホナート

【0 0 3 6】

本発明において、(A)式(I a)もしくは式(I c)で示されるスルホニウム塩又は式(I b)で示される構造単位を有する重合体化合物は、レジスト組成物に添加することにより、パターン倒れを改善するという効果を有する。

さらに、本発明におけるレジスト組成物では、酸発生剤として、(A)のスルホニウム塩とともに、(A')式(IVa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩及び(IVb)で示されるジフェニルヨードニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種のオニウム塩を併用することにより、(A)の酸発生剤を単独

で用いた場合に比べ、感度と解像度を上げることができ、また (A') のオニウム塩系酸発生剤を単独で用いた場合に比べ、ラインエッジラフネスを向上させパターン倒れを改善することができるので好ましい。

【0037】

次に、本発明における式 (IVa) 及び (IVb) で示されるオニウム塩において、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 は、互いに独立に水素原子、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基を表し、アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数 3 以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。

具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

また、式 (IVa) 及び (IVb) において、陰イオンを構成する $P^6SO_3^-$ 、 $P^7SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。ここで、 P^6 、 P^7 は、それぞれ独立に、炭素数 1～12 程度の有機基であれば良く、例えば炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 6～12 の芳香族基、カンファー基であることができる。炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 6～12 の芳香族基等の具体例としては、前記したものと同様のものが挙げられる。

【0038】

式 (IVa) で示されるトリフェニルスルホニウム塩、式 (IVb) で示されるジフェニルヨードニウム塩は、市販品があれば、それをそのまま用いることができるほか、常法に従って製造することも可能である。

トリフェニルスルホニウム塩 (IVa) の製法としては、例えば、相当するトリフェニルスルホニウムブロマイドを目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法や、Chem. Pharm. Bull., Vol.29, 3753 (1981) の記載に準じて、相当するジフェニルスルホキシドとベンゼン系化合物とパーフルオロアルカンスルホン酸とを、トリフルオロ酢酸無水物の存在下で反応させる方法、特開平 8-311018 号公報の記載に準じて、相当するアリールグリニヤ試薬を

塩化チオニルと反応させ、次いでトリオルガノシリルハライドと反応させてトリアリールスルホニウムハライドとした後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法などにより製造できる。

また、式 (IVa) 中の P^1 、 P^2 及び／又は P^3 が水酸基である化合物は、上記特開平 8-311018 号公報の記載に準じて、ベンゼン環上に *tert*-ブトキシ基を有するトリフェニルスルホニウム塩を、その化合物の陰イオンと同じスルホン酸で処理して *tert*-ブチル基を脱離させることにより製造できる。

【0039】

また、ジフェニルヨードニウム塩 (IVb) の製法としては、例えば、J. Am. Chem. Soc., vol.81, 342 (1959) の記載に準じて、ヨージル硫酸と相当するアリール化合物を反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法や、無水酢酸と発煙硝酸の混合液中にヨウ素とトリフルオロ酢酸を加えて得られる反応生成物と相当するアリール化合物を反応させた後目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法、特開平 9-179302 号公報の記載に準じて、相当するアリール化合物と無水酢酸、ヨウ素酸カリウムの混合物に濃硫酸を滴下して反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法などにより製造できる。

【0040】

式 (IVa)、(IVb) に相当するトリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩の具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

【0041】

トリフェニルスルホニウム メタンスルホナート、
 トリフェニルスルホニウム エタンスルホナート、
 トリフェニルスルホニウム ブタンスルホナート、
 トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、
 トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、
 トリフェニルスルホニウム カンファースルホナート、
 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム メタンスルホナート、
 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム エタンスルホナート、

- 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ブタンスルホナート、
- 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ベンゼンスルホナート、
- 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、
- 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム カンファースルホナート、
- 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、
- 4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、
- 4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、
- トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、
- トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、
- 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、
- 4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、
- 4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、
- トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、
- トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、

【0042】

- ジフェニルヨードニウム パーフルオロブタンスルホナート、
- ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホナート、
- ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホ

ナート、

ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム メタンスルホナート、
 ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム エタンスルホナート、
 ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ブタンスルホナート、
 ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ベンゼンスルホナート、
 ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム p-トルエンスルホナート、
 ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム カンファースルホナート、

など。

【0043】

次に、本発明のレジスト組成物を構成する樹脂成分について説明する。この樹脂は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。化学増幅型ポジ型レジスト用の樹脂は、それ自体ではアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ可溶性となるものである。本発明における酸に不安定な基も、このように従来から知られている各種のものであることができる。

酸に不安定な基として具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、メチルエステル及びtert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソボルニルエステル及び2-アルキル-2-アダマンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのような(メタ)アクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モ

ノマーに結合したものでよい。

【0044】

このようなモノマーのうち、酸の作用により解裂する基として、例えば2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルのような脂環族を含む嵩高い基を有するものを使用すると解像度が優れるので好ましい。

このような嵩高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。

とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れるので好ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの代表例としては、例えばアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダマンチルなどが挙げられる。

これらの中では、特に(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを用いた場合、感度、耐熱性のバランスが良いので好ましい。もちろん必要に応じて、酸の作用により解裂する基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

【0045】

(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルは、通常2-アルキル-2-アダマンタノール又はその金属塩と、アクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。

【0046】

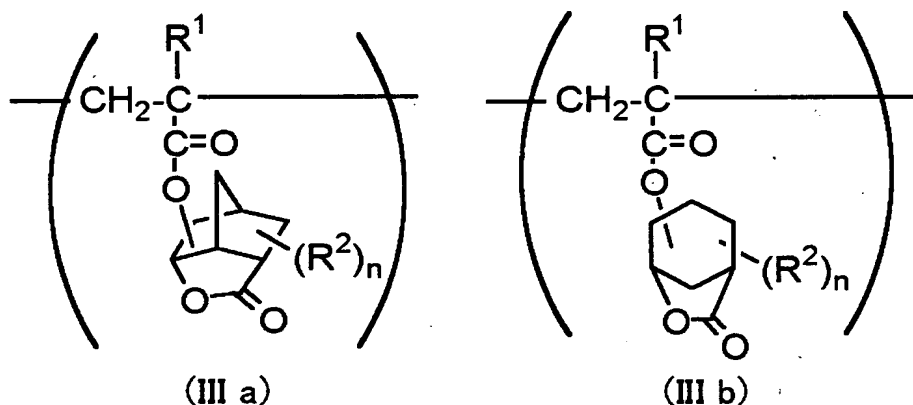
本発明における樹脂は、上記のような酸に不安定な基を有する重合単位他に、酸の作用により解裂しないか又は解裂しにくい他の重合単位を含有することも可能である。含有しうる他の重合単位としては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸のような遊離のカルボン酸基を有するモノマーの重合単位、無水マレイン酸

や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位、2-ノルボルネンの重合単位、(メタ)アクリロニトリルの重合単位、各種(メタ)アクリル酸エステル類の重合単位などを挙げることができる。ArF露光の場合は光吸収が大きくて好ましくはないが、KrF露光の場合は光吸収の問題が無いので、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いることができる。

【0047】

特に、p-ヒドロキシスチレンの重合単位、m-ヒドロキシスチレンの重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてよい(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位、下式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクトンの重合単位などを共重合させることはレジストの基板への接着性の点で好ましい。

【0048】



【0049】

(式中、 R^1 、 R^2 は互いに独立に水素原子、メチル又はトリフルオロメチルを表す。 n は、1～3の数を表す。)

【0050】

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルは、市販されているが、例えば対応するヒドロキシアダマンタンを(メタ)アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。

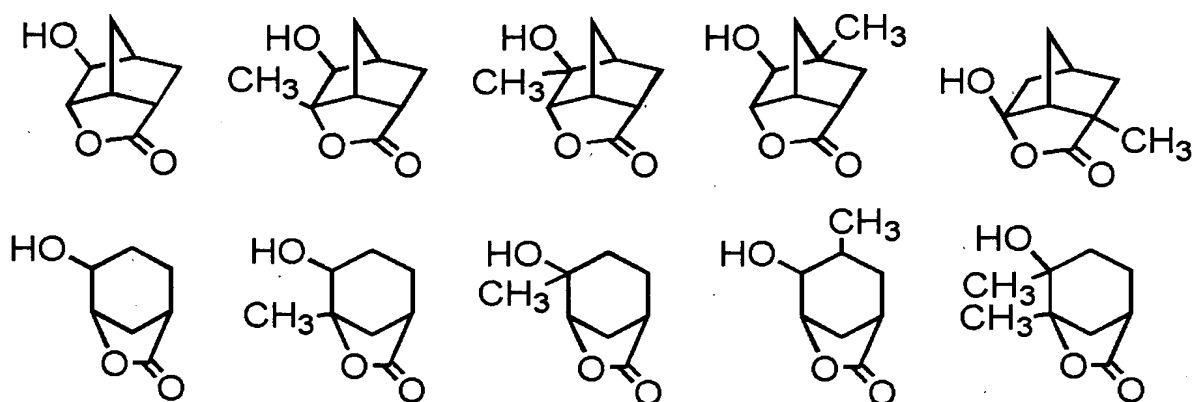
また、(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンは、ラクトン環がアル

キルで置換されていてもよい α -もしくは β -ブromo- γ -ブチロラクトンにアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させるか、又はラクトン環がアルキルで置換されていてもよい α -もしくは β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンにアクリル酸ハライドもしくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。

式 (I I I a)、(I I I b) で示される脂環式ラクトンの重合単位に導くためのモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。

これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開2000-26446号公報)。

【0051】



【0052】

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、 α -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、 β -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、式 (I I I a)、(I I I b) で示される脂環式ラクトンの重合単位は、いずれも極性が高く、それらのいずれかを樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性が向上する。これらの重合単位はまたレジストの解像性の向上にも寄与する。

【0053】

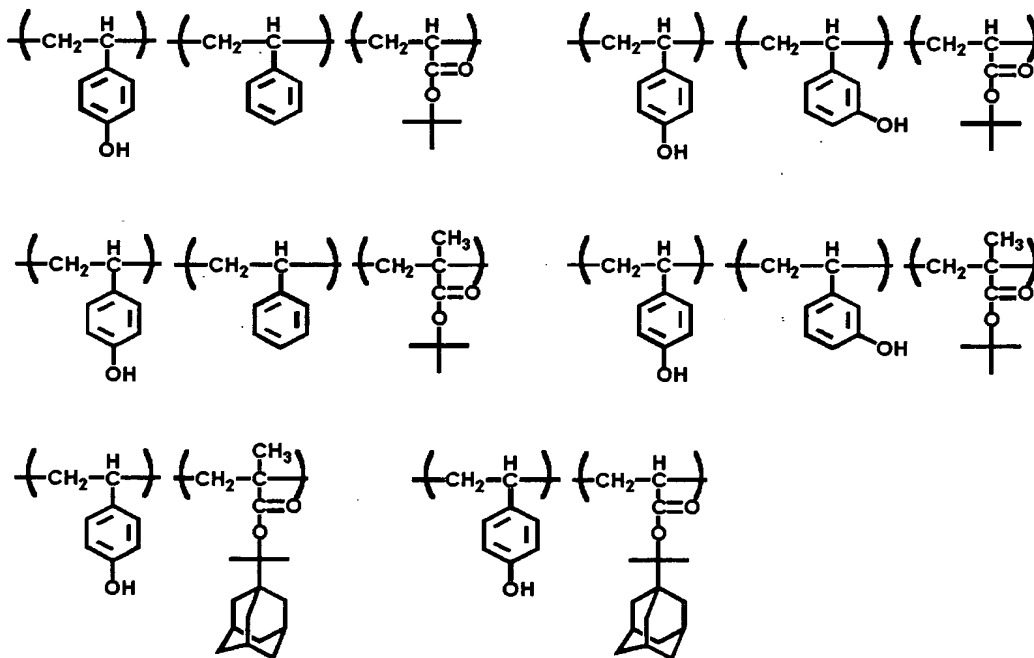
ここで、(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位に導くた

めのモノマーとしては、例えば、 α -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

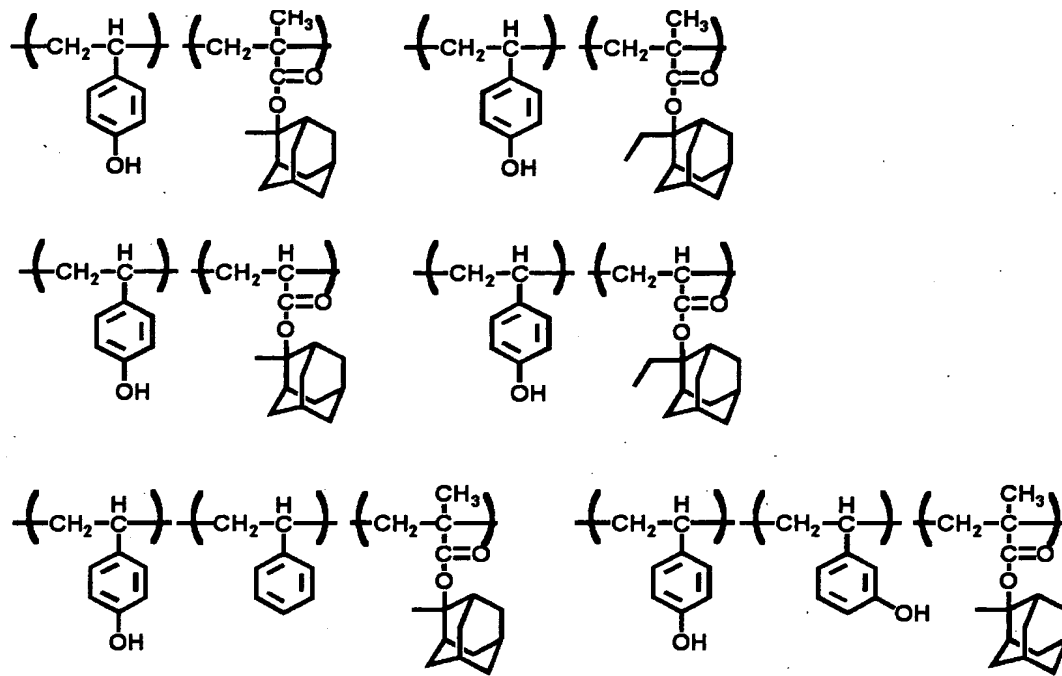
【0054】

KrFエキシマレーザー露光の場合は、樹脂の重合単位として、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いても十分な透過率を得ることができる。具体的には、以下に示されるようなp-またはm-ヒドロキシスチレン共重合樹脂が挙げられる。このような共重合樹脂を得る場合は、該当する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。

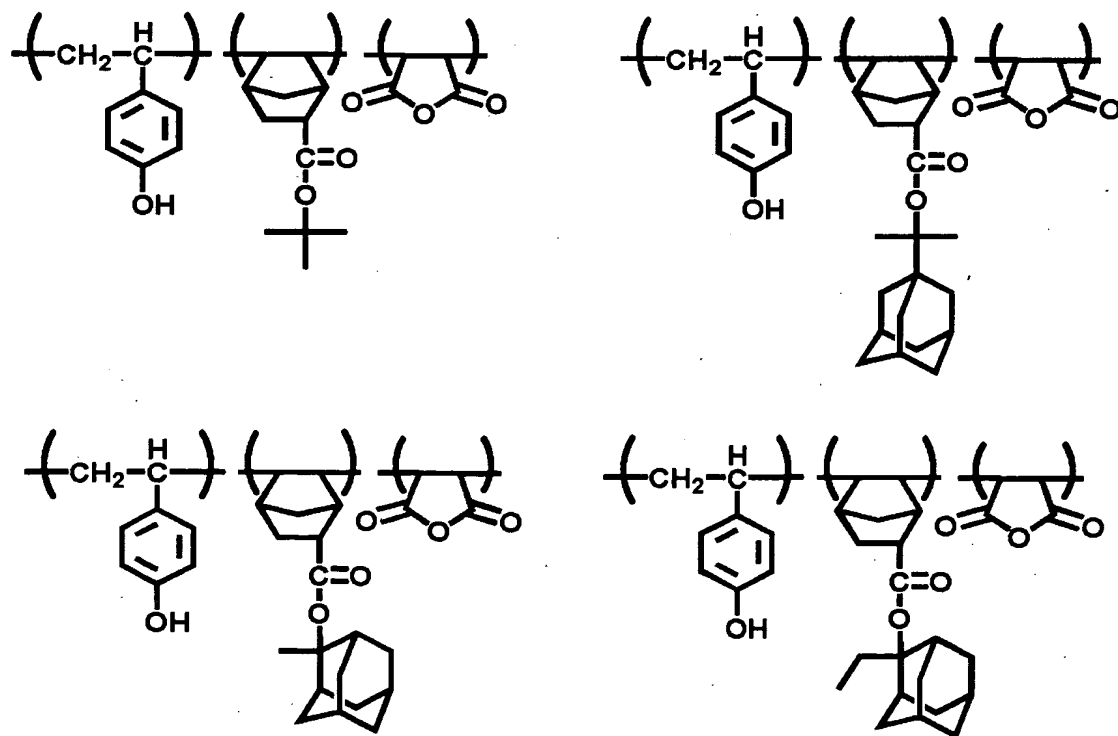
【0055】



【0056】



【0057】



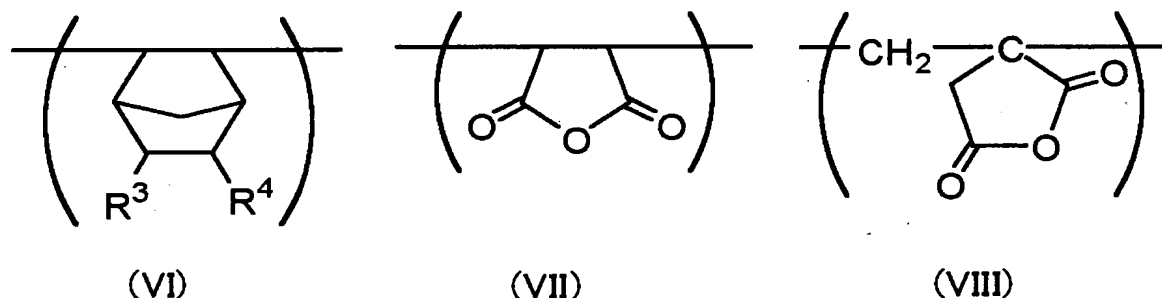
【0058】

これらの場合、酸に不安定な基としては、2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルを用いるほうが、ドライエッチング耐性の面で有利である。

【0059】

また、2-ノルボルネンの重合単位を含む樹脂は、その主鎖に直接脂環基を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。2-ノルボルネンの重合単位は、例えば対応する2-ノルボルネンの他に無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、2-ノルボルネンの重合単位は、その二重結合が開いて形成されるものであり式(IV)で表すことができる。また脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である無水マレイン酸の重合単位、無水イタコン酸の重合単位は、それらの二重結合が開いて形成されるものであり、それぞれ式(V)及び(VI)で表すことができる。

【0060】



【0061】

ここで、式(VI)中のR³及びR⁴は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～3のアルキル、炭素数1～3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノもしくは基-COO-G (Gはアルコール残基である)を表すか、又はR³とR⁴が結合して、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成することもできる。

R³及び／又はR⁴がアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じくヒドロキシアルキルである場合の具体例として

は、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。

R^3 及び/又は R^4 が基 $-COO-G$ である場合は、カルボキシルがエステルとなったものであり、 G に相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数 1～8 程度のアルキル、2-オキソオキソラン-3-又は-4-イルなどを挙げることができ、ここにアルキルの置換基としては、水酸基や脂環式炭化水素残基などが挙げられる。

そこで、 R^3 及び/又は R^4 が $-COO-G$ で示されるカルボン酸エステル残基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、2-オキソオキソラン-4-イルオキシカルボニル、1, 1, 2-トリメチルプロポキシカルボニル、1-シクロヘキシル-1-メチルエトキシカルボニル、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエトキシカルボニル、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0062】

また、式 (VI) で示される 2-ノルボルネンの重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。

【0063】

- 2-ノルボルネン、
- 2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、
- 5-ノルボルネン-2-カルボン酸、
- 5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、
- 5-ノルボルネン-2-カルボン酸-*t*-ブチル、
- 5-ノルボルネン-2-カルボン酸 1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、
- 5-ノルボルネン-2-カルボン酸 1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、
- 5-ノルボルネン-2-カルボン酸 1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、
- 5-ノルボルネン-2-カルボン酸 1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキ

シル) エチル、

5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、

5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、

5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、

5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル

5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、

5-ノルボルネン-2-メタノール、

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物など。

【0064】

本発明で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、一般には、酸に不安定な基を持つ重合単位を10～80モル%の範囲で含有するのが好ましい。そして、酸に不安定な基として特に、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルの重合単位を用いる場合は、この単位が樹脂全体のうち15モル%以上となるようにするのが有利である。

また、酸に不安定な基を持つ重合単位に加えて、酸の作用で解裂しにくい他の重合単位、例えば、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、 α -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、 β -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、式(III a)、(III b)で示される脂環式ラク톤の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位、式(VI)で示される2-ノルボルネンの重合単位、脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である式(VII)で示される無水マレイン酸の重合単位、式(VIII)で示される無水イタコン酸の重合単位などを存在させる場合は、それらの合計が、樹脂全体のうち20～90モル%の範囲となるようにすることが好ましい。

【0065】

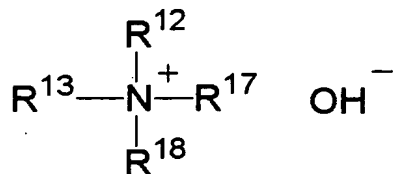
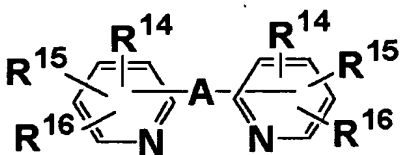
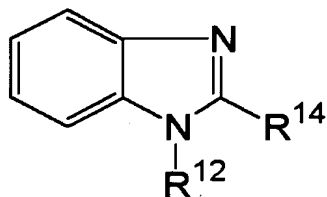
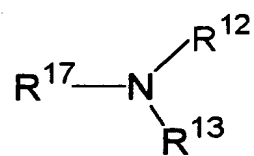
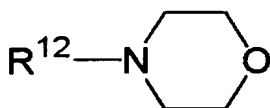
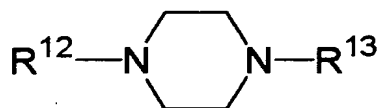
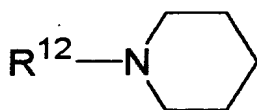
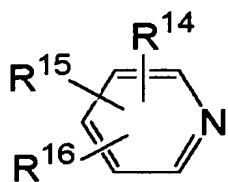
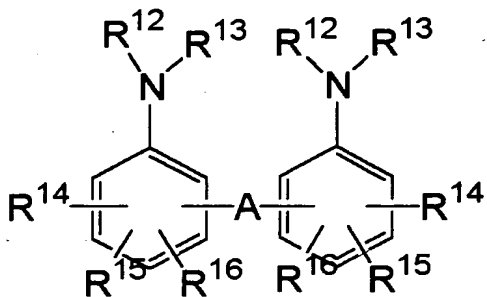
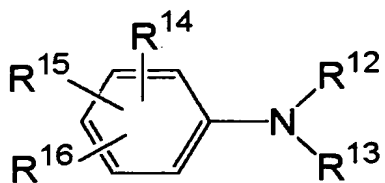
なお、2-ノルボルネン類及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を共重合モノ

マーとする場合には、これらは重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

【 0 0 6 6 】

本発明のレジスト組成物においては、有機塩基化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できる。有機塩基化合物として、特に含窒素塩基性有機化合物が好ましい。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。

【0067】



【0068】

式中、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。

R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。

R^{17} は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましい。

Aは、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数2～6程度であることが好ましい。

また、 R^{12} ～ R^{18} において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

【0069】

このような化合物として、具体的には、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフ

エニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジ
 ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオ
 クチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリ
 ジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピル
 アミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘ
 プチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メ
 チルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチ
 ルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン
 、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチ
 ルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチ
 ルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロ
 ヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン
 、トリイソプロパノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、2, 6-イソプロ
 ピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミ
 ダゾール、ビピリジン、2, 2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン
 、1, 2-ジ(2-ピリジル)エタン、1, 2-ジ(4-ピリジル)エタン、1
 , 3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1, 2-ビス(2-ピリジル)エチレン、
 1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジルオキシ)
 エタン、4, 4'-ジピリジルスルフィド、4, 4'-ジピリジルスルフィド
 、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、2, 2'-ジピコリルアミン、3,
 3'-ジピコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソ
 プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、
 テトラ-n-ヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-オクチルアンモ
 ニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(ト
 リフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、及びコリン
 などを挙げることができる。

【0070】

さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ピペリジ
 ン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0071】

本発明のレジスト組成物では、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂100重量部に対して、酸発生剤を0.1～20重量部の範囲で含有することが好ましい。

クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の樹脂100重量部に対して、0.001～1重量部の範囲、さらには0.01～1重量部の割合で含有することが好ましい。

本発明の組成物は、また、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0072】

本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、 γ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0073】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

上記において、本発明の実施の形態について説明を行なったが、上記に開示さ

れた本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味及び範囲内でのすべての変更を含むものである。

【0074】

【実施例】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

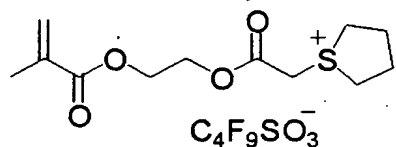
【0075】

酸発生剤合成例1：酸発生剤B1の合成

(1) 四つ口フラスコにメタクリル酸2-ヒドロキシエチル25.89部、N-メチルピペリジン39.46部、メチルイソブチルケトン129.46部を仕込み、ここに臭化プロモアセチル64.25部を滴下し50℃で24時間攪拌した。メチルイソブチルケトン100部、イオン交換水100部を加えた後分液した。ここにイオン交換水100部、5%炭酸カリウム水溶液100部、イオン交換水100部をそれぞれ加え洗浄を行った。その後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製して、濃縮中間体ブロミドを21.94部得た。

(2) 四つ口フラスコにテトラヒドロチオフェン14.34部、アセトン50部を仕込み、ここに(1)で得られた中間体ブロミド10.00部を滴下し、攪拌した後パーフルオロブタンスルホン酸カリウム13.47部を加えて24時間攪拌した。析出した固体を濾別した後溶液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製したものを濃縮することで目的物を14.38部得た。この化合物が次式で示される1-[2-(2-メチルアクリロイロキシ)エトキシカルボニル]テトラヒドロチオフェニウム パーフルオロブタンスルホナートであることを、NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。

【0076】



【0077】

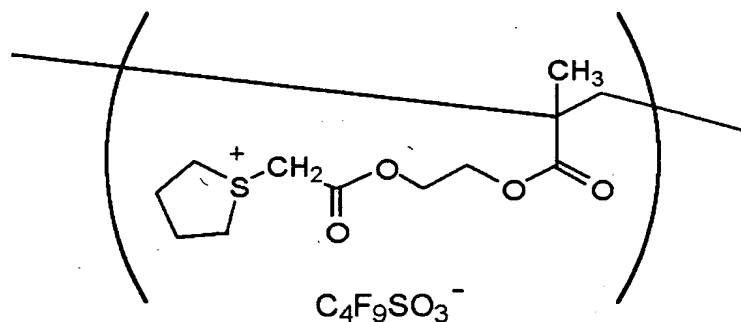
^1H -NMR (ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質テトラメチルシラン) :
 δ (ppm) 1.91 (s, 3H); 2.20-2.30 (m, 4H); 3.57-3.71 (m, 4H); 4.36-4.39 (m, 2H); 4.45-4.49 (m, 2H); 4.57 (s, 2H); 5.73-5.74 (m, 1H); 6.00 (s, 1H)
 ^{19}F -NMR (ジメチルスルホキシド- d_6 、外部標準物質ヘキサフルオロベンゼン) : δ (ppm) -85.71 (s, 3F); 119.81 (s, 2F); 126.41 (s, 2F); 130.81 (s, 2F).

【0078】

酸発生剤合成例2：酸発生剤B2の合成

四つ口フラスコに、窒素脱気を行ったジオキサンを6.0g加えて58℃に昇温し、酸発生剤合成例1で示した酸発生剤B1 5.0gと、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを0.1gとジオキサン9.0gの混合溶液を滴下した。その後、58℃で約11時間加熱した。その後、反応液を室温に戻した後、溶媒を減圧除去し収率80%で下記構造単位を有する共重合体を得た。重合していることは、 ^1H -NMRにおけるピークがブロードになっていることで確認した。これを酸発生剤B2とする。

【0079】



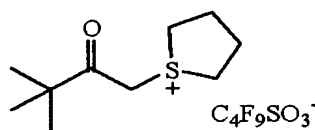
【0080】

酸発生剤合成例3：酸発生剤B3の合成

(1) 四つ口フラスコにテトラヒドロチオフェン 70.17 部、アセトン 750 部を仕込み、ここに 1-ブromoピナコロン 150 部を滴下し、室温で 24 時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、tert-ブチルメチルエーテル 100 部で洗浄し、乾燥することにより、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム ブロミド 161.3 部を得た。

(2) 四つ口フラスコに (1) で得られた 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム ブロミド 80 部とアセトニトリル 3200 部を仕込み、ここにパーフルオロブタンスルホン酸カリウム 101 部を滴下し、室温で 18 時間攪拌した。析出した臭化カリウムを濾別し、濾液を濃縮した。ここに、アセトンを加え、室温で 16 時間攪拌し、不溶物を濾別した。この濾液をさらに濃縮し、アセトンを加えた後 tert-ブチルメチルエーテルへチャージすることにより、目的物 13.7 部を得た。この化合物が次式で示される 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム パーフルオロブタンスルホナートであることを、 $^1\text{H-NMR}$ (日本電子製 "GX-270") で確認した。

【0081】



【0082】

3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム パーフルオロブタンスルホナートの $^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド- d_6 、内部標準物質 テトラメチルシラン): δ (ppm)

1.15 (s, 9H); 2.13–2.23 (m, 4H); 3.33–3.38 (m, 2H); 3.47–3.54 (m, 2H); 4.85 (s, 2H).

【0083】

樹脂合成例 1 : 樹脂 A 1 の合成

メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及び α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンを、5 : 2.5 : 2.5 のモル比 (20.0 部 : 9.5 部 : 7.3 部) で仕込み、全モノマー

に対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。この共重合体を樹脂A1とする。

【0084】

樹脂A2：メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、 α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン (50/50)共重合体 (三菱レーヨン製 I HM55-10K)

【0085】

次に、以下の酸発生剤B1～B4、C1及びC2を用いてレジスト組成物を調製し、評価した例を示す。

【0086】

酸発生剤B1：1-[2-(2-メチル-アクロイロキシ)-エトキシカルボニル]-テトラヒドロ-チオフェニウム トリフルオロメタンスルホナート

酸発生剤B2：1-[2-(2-メチル-アクロイロキシ)-エトキシカルボニル]-テトラヒドロ-チオフェニウム パーフルオロブタンスルホナート

酸発生剤B3：3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム パーフルオロブタンスルホナート

酸発生剤C1：4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート

酸発生剤C2：4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート

【0087】

実施例1～3及び比較例1～2

表1に示す樹脂、酸発生剤を、以下に示す各成分と混合し、さらに孔径0.2 μ mのフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

樹脂：10部 (種類は表1のとおり)

酸発生剤：種類と量は、表1のとおり。

クエンチャー：2、6-ジイソプロピルアニリン 0.0075部

溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 85.4部

γ -ブチロラクトン 4.5部

【0088】

Brewer社製の“ARC-29A”を塗布し、215℃、60秒の条件でベークして厚さ780Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.335 μ mとなるようにスピコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて表1に示す温度で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、ArFエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、2/3 Annular〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて表1に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、実効感度及び解像度を調べた。評価結果を表2に示した。

【0089】

実効感度： 0.13 μ mのラインアンドスペースパターンが1:1となる最少露光量で表示した。

【0090】

解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0091】

パターン壁面の平滑性： 孤立ラインパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し比較例よりも滑らかになっているものを○、悪化したものを×として判断した。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	ブリアーク(℃)	PEB(℃)
実施例 1	A1	B1(0.5部)+C1(0.2部)	1 3 0	1 2 0
実施例 2	A2	B1(0.5部)+C2(0.2部)	1 1 0	1 1 0
実施例 3	A2	B2(0.5部)+C2(0.2部)	1 1 0	1 1 0
比較例 1	A1	B3(0.5部)+C1(0.2部)	1 3 0	1 2 0
比較例 2	A1	C1(0.2部)	1 1 0	1 1 0
比較例 3	A2	C1(0.2部)	1 1 0	1 1 0

【 0 0 9 3 】

【表 2】

例 No.	実効感度 mJ/cm^2	解像度 μm	パターンが倒れ始める サイズ μm	パターン壁面の 平滑性
実施例 1	22.5	0.12	0.12	○
実施例 2	24.0	0.12	<0.12	○
実施例 3	25.5	0.12	<0.12	○
比較例 1	24	0.13	0.14	
比較例 2	45	0.13	0.15	
比較例 3	44	0.12	0.14	

【 0 0 9 4 】

表 2 に示されるように、実施例のレジスト組成物は、比較例にくらべて微細パターンまで倒れが無く、感度、解像度、プロファイル、ラインエッジラフネスのいずれも良好である。

【 0 0 9 5 】

【発明の効果】

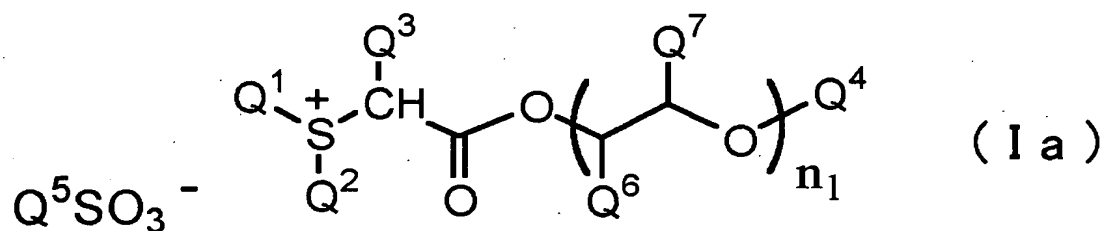
本発明のスルホニウム塩を用いた化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、微細パターンまで倒れない。またドライエッチング耐性や感度、解像度などのレジスト諸性能も良好である。したがって、この組成物は、K r F エキシマレーザーやA r F エキシマレーザーなどを用いたリソグラフィに適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善されたラインエッジラフネスと微細パターンまで倒れないポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 式 (I a) で示されるスルホニウム塩から選ばれた少なくとも 1 種の酸発生剤と、(B) 酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



(式中、 Q^1 、 Q^2 は、互いに独立に、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基を表す。 Q^1 、 Q^2 は、互いに結合して環を形成してもよい。 Q^3 、 Q^6 、 Q^7 は水素原子またはメチル基を表す。 Q^4 は、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合及び不飽和結合からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の官能基もしくは結合を有する炭化水素鎖又は前記の少なくとも 1 種の官能基もしくは結合を有する炭素数 3～10 のシクロアルキル基を表す。 n_1 は、0 又は 1 以上の整数を表す。 n_1 が 0 の場合は、単結合を示す。 n_1 が 1 以上の場合、 Q^4 は、炭素数 3～10 のシクロアルキル基でもよく、 n_1 が 2 以上の場合、 Q^4 は、炭素数 1～10 のアルキル基でもよい。 Q^5SO_3^- は、有機スルホネートイオンを表す。 Q^5 は、炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 6～12 の置換基を含んでもよい芳香族基又はカンファ-基を表す。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 8日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社